

書誌

- (19) 【発行国】 日本国特許庁 (J P)
(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)
(11) 【公開番号】 特開平 1 1 - 3 2 1 0 8 3
(43) 【公開日】 平成 1 1 年 (1 9 9 9) 1 1 月 2 4 日
(54) 【発明の名称】 インクジェット記録媒体およびその製造方法
(51) 【国際特許分類第 6 版】

B41M 5/00

B32B 27/00

// B41J 2/01

【 F I 】

B41M 5/00 B

B32B 27/00 F

B41J 3/04 101 Y

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 6

【出願形態】 O L

【全頁数】 6

(21) 【出願番号】 特願平 1 0 - 1 3 8 8 3 7

(22) 【出願日】 平成 1 0 年 (1 9 9 8) 5 月 2 0 日

(71) 【出願人】

【識別番号】 0 0 0 0 0 3 1 9 3

【氏名又は名称】 凸版印刷株式会社

【住所又は居所】 東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号

(72) 【発明者】

【氏名】 松本 雄一

【住所又は居所】 東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号 凸版印刷株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】 河本 憲治

【住所又は居所】 東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号 凸版印刷株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】 渡辺 二郎

【住所又は居所】 東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号 凸版印刷株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】 多田 有歌子

【住所又は居所】 東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号 凸版印刷株式会社内

要約

(57) 【要約】

【課題】 インクのぬれ性や染着性と、耐水性とが両立できたインクジェット記録媒体とその製造方法を提供すること、さらには、OHP用原稿シートのように透

明性が要求される用途にも好適なインクジェット記録媒体とその製造方法を提供すること。

【解決手段】支持体上にインク受容層を備え、インク受容層を成す塗布組成物が光硬化成分および熱硬化成分の両方を有し、光と熱とにより硬化可能であり、特には、インク受容層を成す塗布組成物が少なくとも、アクリル共重合体、多官能モノマー、及び光重合開始剤からなることを特徴とする。

請求の範囲

【特許請求の範囲】

【請求項 1】支持体上の少なくとも片面にインク受容層を備え、該インク受容層を成す塗布組成物が光硬化成分および熱硬化成分の両方を有し、光と熱とにより硬化可能であることを特徴とするインクジェット記録媒体。

【請求項 2】前記インク受容層の塗布組成物が、アクリル共重合体、多官能モノマー、及び光重合開始剤からなることを特徴とする請求項 1 に記載のインクジェット記録媒体。

【請求項 3】前記アクリル共重合体のモノマー成分が少なくとも、染料定着成分の（メタ）アクリル酸ジアルキルアミノエチル第四級アンモニウム塩、及び熱硬化成分のアルコキシ（メタ）アクリルアミドからなることを特徴とする請求項 2 に記載のインクジェット記録媒体。

【請求項 4】前記多官能モノマーが、分子内に（メタ）アクリロイル基、（メタ）アクリルアミド基、あるいはビニル基等のラジカル重合性基を 2 個以上有する脂肪族系のモノマー、及びオリゴマーからなることを特徴とする請求項 2 又は 3 のいずれかに記載のインクジェット記録媒体。

【請求項 5】前記光重合開始剤が、水およびアルコール系溶剤に可溶であることを特徴とする請求項 2 乃至 4 のいずれかに記載のインクジェット記録媒体。

【請求項 6】光硬化および熱硬化成分を有し、光および熱により硬化する組成物を、支持体上に塗布し乾燥することにより、支持体上にインク受容層を形成することを特徴とするインクジェット記録媒体の製造方法。

詳細な説明

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェットプリンタ用の記録媒体に関し、特に、ぬれ性や吸収性と、耐水性を両立させた記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、コンピュータ出力用に各種方式のプリンタが普及している。なかでもインクジェットプリンタは、静粛性、コスト、画像品質が優れ、特にフルカラー画像を高品位で再現でき、他方式にはない優れた性能を有し、さらなる普及が期待できる。一方、プリンタ用紙には紙が多用されるが、プラスチックフィルムや合成紙等もその平滑な表面を生かした滑らかな画像や、透明性が要求

される用途で使われている。

【０００３】ところで、インクジェット用インクには、インクノズルの目詰まり防止の為に、水溶性染料等を水性溶媒に溶解した乾燥が遅いインクを用いる。従って、記録用紙が紙等の吸水性の場合は良いが、プラスチックフィルムの如き非吸水性の場合は印字後のインクの乾燥性が悪いので、通常は支持体であるフィルム上にインク吸収性のあるインク受容層を設ける。

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、プラスチックフィルム等の支持体上にインク受容層を設けた構成でも十分な性能のものは得られていない。すなわち、遅乾性のインクのぬれ性や染着性、あるいは吸収性の向上のために、インク受容層を水溶性樹脂や親水性樹脂等から構成する方法も提案されているが、いずれも吸収した水性溶媒により、あるいは高湿下の環境でインク受容層が湿潤して粘着性を帯びて、記録媒体を重ねた時にブロッキングしたり、また、乾燥が悪く印字後に手で触れると汚れ易い等という問題がある。ぬれ性、染着性及び吸収性と、耐水性、乾燥性及び耐ブロッキング性とは相反する特性であり、これらを両立した満足する性能のものは得られていない。

【０００５】このように非吸水性の支持体を用いた記録媒体では、インク受容層等の層を工夫しても、満足すべき性能のものは得られていなかった。本発明は前記従来の技術に鑑みてなされたものであり、まず、インクのぬれ性や染着性と、耐水性とが両立できたインクジェット記録媒体とその製造方法を提供すること、さらには、ＯＨＰ用原稿シートのように透明性が要求される用途にも好適なインクジェット記録媒体とその製造方法を提供することを目的とする。

【０００６】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記目的を達成するためになされたものであり、請求項１に記載の発明は、支持体上の少なくとも片面にインク受容層を備え、該インク受容層を成す塗布組成物が光硬化成分および熱硬化成分の両方を有し、光と熱とにより硬化可能であることを特徴とするインクジェット記録媒体である。これによると光および熱により硬化を行うことでインク受容層のインク吸収性と耐水性のバランスが良好に保つことが可能である。

【０００７】請求項２の発明は、請求項１に記載のインクジェット記録媒体を基本とし、インク受容層を成す塗布組成物が少なくとも、アクリル共重合体、多官能モノマー、及び光重合開始剤からなることを特徴とする。また、これによると、透明性に優れたインク受容層をえることが出来る。

【０００８】請求項３の発明は、請求項２に記載のインクジェット記録媒体を基本とし、インク受容層の塗布組成物のアクリル共重合体のモノマー成分が少なくとも、染料定着成分の（メタ）アクリル酸ジアルキルアミノエチル第四級アンモニウム塩、及び熱硬化成分のアルコキシ（メタ）アクリルアミドからなることを特徴とする。これによるとインク受容層中のアクリル共重合体にカチオン性基を含むことでインクジェットインクの染着性を、熱硬化成分を含むことで耐水性を向上することが可能である。

【０００９】請求項４の発明は、請求項２又は３のいずれかに記載のインクジェ

ット記録媒体を基本とし、インク受容層塗布組成物の多官能モノマーが、分子内に（メタ）アクリロイル基、（メタ）アクリルアミド基、あるいはビニル基等のラジカル重合性基を2個以上有する脂肪族系のモノマー、及びオリゴマーからなることを特徴とする。これによるとラジカル重合性基を2個以上有することで光硬化時の架橋による耐水性への寄与が大きい。

【0010】請求項5の発明は、請求項2乃至4のいずれかに記載のインクジェット記録媒体を基本とし、インク受容層塗布組成物の光重合開始剤が水およびアルコール系溶剤に可溶であることを特徴とする。これはインク受容層塗布組成物のアクリル共重合体や多官能モノマーは主として水およびアルコール系溶剤に溶解するため、必要不可欠である。

【0011】請求項6の発明は、光硬化および熱硬化成分を有し、光および熱により硬化する組成物を、支持体上に塗布し乾燥することにより、支持体上にインク受容層を形成することを特徴とするインクジェット記録媒体の製造方法である。これによると光および熱により硬化を行うことでインク受容層のインク吸収性と耐水性のバランスが良好に保つことが可能なインクジェット記録媒体を得ることができる。

【0012】

【発明の実施の形態】そこで本発明のインクジェット記録媒体は、上記課題を解決し目的を達成するために、支持体上の少なくとも片面にインク受容層を有するものであり、そのインク受容層を成す塗布組成物が光硬化および熱硬化成分を有することで、形成画像と耐水性に共に優れた性能を呈するインクジェット記録媒体が得られることを見だし本発明を完成させるに至った。

【0013】本発明におけるインク受容層塗布組成物のアクリル共重合体のカチオン変性部分には、特に第四級アンモニウム塩基を有するアクリルモノマーが望ましく、例えば、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノ（メタ）アクリレート、ジエタノールアミノ（メタ）アクリレート、ジプロピルアミノ（メタ）アクリレート、ジプロパノールアミノ（メタ）アクリレート、ジブチルアミノ（メタ）アクリレート等の如き第三級アミノ基を有する（メタ）アクリル酸エステルモノマーの第四級化モノマー等がある。

【0014】さらに上記第四級アンモニウム塩基を有するアクリルモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、あるいはこれらの酸とエチレングリコール等のグリコールのモノ（メタ）アクリレート等の如くカルボキシル基や水酸基等の官能基を有するモノマーに、グリシジルトリメチルアンモニウムクロライド、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリエタノールアンモニウムクロライド、グリシジルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、グリシジルジメチルブチルアンモニウムクロライド等の反応性第四級アンモニウム塩を反応させたモノマー等が挙げられる。

【0015】また、上記アクリル共重合体の熱硬化部分には、熱により自己架橋し得るアルコキシアミド基を有するアクリルモノマーが望ましく、例えば、N-メチロールアクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-エトキシ

メチルアクリルアミド、N-（n-プロポキシメチル）アクリルアミド、N-（n-ブトキシメチル）アクリルアミド等のモノマーが挙げられる。

【0016】上記インク受容層塗布組成物の多官能モノマーとしては、分子内に（メタ）アクリロイル基、（メタ）アクリルアミド基、ビニル基等の紫外線硬化性基を有するモノマーもしくはオリゴマーであり、且つ分子内に水酸基、カルボキシル基、アミド基、スルホン基、アンモニウム塩基、リン酸塩基、ポリエチレングリコール基等の親水性基を有し、それ自体が水溶性あるいは水分散性であるもの、例えば、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリルアミド、ポリエチレングリコールジグリシジルジ（メタ）アクリレート、グリセリンポリ（メタ）アクリレート、自己乳化型アクリレートエマルジョン、自己乳化型ポリエステルアクリレートエマルジョン等が挙げられる。

【0017】また、上記以外の多官能モノマーとしては、それ自体は水溶性あるいは水分散性でなく、界面活性剤を添加し、強撹拌し水分散性としたもの（強制乳化型エマルジョン）があり、例えば、1，3-ブタンジオールジメタクリレート、1，4-ブタンジオールジメタクリレート、1，6-ヘキサジオールジアクリレート、1，9-ノナンジオールジメタクリレート、1，10-デカンジオールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート等に界面活性剤を添加し、強撹拌し水分散体としたものが挙げられる。そして、上記の多官能モノマーは、2種以上を併用することも可能である。

【0018】また、上記インク受容層塗布組成物に添加する光重合開始剤としては、例えばチオキサントン、ベンゾイン、ベンゾインアルキルエーテルキサントン、ジメチルキサントン、ベンゾフェノン、アントラセン、ベンジル、2，2-ジエトキシアセトフェノン、ベンジルメチルケタール、ジフェニルジスルフィド、アントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、N，N'-テトラエチル-4，4'-ジアミノベンゾフェノン、1，1'-ジクロロアセトフェノン等の光重合開始剤の一種以上が用いられる。

【0019】これらは、親水性溶剤に溶解して塗布組成物に添加するか、水溶性あるいは水分散性のものを選択する必要がある。これら光重合開始剤の使用量は組成物全体の0.2～10重量%、好ましくは0.5～5重量%程度の範囲で調節するのが望ましい。

【0020】さらに、このような光重合開始剤に加えて硬化を促進するために、例えばトリエタノールアミン、2-ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノ安息香酸、ジエチルアミノ安息香酸イソアミル、ジオクチルアミノ安息香酸、ジメチルアミノ安息香酸ラウリル等の第三級アミン類を組成物全体の0.05～3重量%程度配合することもできる。

【0021】以上のようなインク受容層塗布組成物は、いずれも、水、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、メ

チルイソブチルケトン、酢酸エチル、トルエン、キシレン等の一種または二種以上の混合溶剤の10～50重量%溶液の塗工液として使用する。

【0022】また、搬送性、耐ブロッキング性向上のためにはインク受容層に充填剤を添加すると良い。添加量はOHP等の透明性画像の用途では、透明性を損なわない範囲で使用する。

【0023】このような充填剤としては、例えば、有機微粒子として、ポリメタクリル酸メチル、ポリビニルピロリドン、ポリスチレン、フッ素樹脂系のビニル系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂、ポリアミド等の熱可塑性樹脂、ポリベンゾグアナミン樹脂、尿素樹脂等の熱硬化性樹脂からなる微粒子で、粒径が0.1～30 μm 、好ましくは0.1～20 μm のものが挙げられる。これらをインク受容層中に通常0.1～20wt%程度を含有させる。少なすぎると搬送性、耐ブロッキング性が十分に得られない。OHP等の透明性画像の場合には多すぎると透明性が損なわれるので10wt%未満が良い。

【0024】また、無機微粒子として、クレー、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、タルク、ベントナイト、酸化チタン等や、コロイダルシリカ等で知られる無水ケイ酸、含水ケイ酸、含水ケイ酸カルシウム、含水ケイ酸アルミニウム等のホワイトカーボン、アルミナゾル等の粒径が通常10～300nm程度の無機微粒子を使用すれば、インク受容層に印字されたインキを適度に拡散させ良質の画像形成に効果がある。このような無機微粒子は、インク受容層中に5～90wt%程度含有させる。OHP等の透明性画像の場合には少なめに、不透明の場合は、白さを出す意味もあり、多めに含有させる。

【0025】また、インク受容層には、目的に応じて、上記充填剤の他に、前期した以外のその他の樹脂、あるいは、界面活性剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、PH調整剤、消泡剤その他添加剤を性能を逸脱しない範囲で適宜混合しても良い。

【0026】インク受容層の厚みは、通常、1～50 μm 程度、好ましくは3～20 μm 程度である。厚みが薄すぎると染着性が不足し、乾燥性、耐ブロッキング性等も低下し、逆に厚すぎるとコスト高となり、カールも大きくなる。

【0027】インク受容層の形成は、上記主剤及び硬化剤を適宜な当量比で混合した塗工液を、支持体の少なくとも片面に、グラビアコート、ロールコート、ワイヤーバーコート等の公知の塗工手段によって塗工すれば良い。

【0028】インクジェット記録媒体の支持体としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、セロハン、酢酸セルロース、ポリアクリレート、ポリエーテルスルホン等の樹脂からなるフィルムまたは板状のものが使用できる。インクジェット記録媒体をOHP用途とするならば透明なもの、中でも、ポリエチレンテレフタレートフィルム、硬質ポリ塩化ビニルフィルム、ポリプロピレンフィルム、トリアセートフィルム等を使用する。また、硝子板等も使用できる。一方、OHP等の透明性画像用途でなければ、白色等の不透明な支持体でもよく、合成紙、上質紙、アート紙、コート紙、キャストコート紙、板紙

等の各種紙類も使用できる。

【0029】支持体の厚みは用途に応じて強度を考慮して適宜選択され特に制限されないが、例えば通常5～200 μm 程度とする。また、支持体2の表面には、該表面に設ける、インク受容層の接着性向上を目的に、コロナ放電処理やポリウレタン樹脂等によるアンカー層等の公知の易接着処理をしてもよい。

【0030】なお、本発明のインクジェット記録媒体に使用され得る水性インクは、公知のインクジェット用のインクであり、通常、水溶性染料、湿潤剤、染料可溶化剤、防腐剤、水、水混和性有機溶剤等からなる。

【0031】＜作用＞以上説明したように本発明のインクジェット記録媒体では、支持体上の少なくとも片面に、インク受容層を有し、そのインク受容層塗布組成物が光硬化および熱硬化成分を有し、光および熱により硬化することで形成画像、耐水性共に優れた性能のインクジェット記録媒体が得られる。

【0032】

【実施例】以下、実施例および比較例により本発明をさらに具体的に説明する。文中、「部」は特に断りのない限り重量基準であり、また、固形分基準である。

【0033】＜合成例1＞攪拌機、温度計、窒素導入管および還流冷却管を備えた4ツロフラスコ内に、メチルメタクリレート12グラム、ジメチルアミノエチルメタクリレートの四級化物(DQ-100、共栄社化学製)を18グラム、N-(n-ブトキシメチル)アクリルアミド(NBMA、日東理研工業製)を20グラム導入し、蒸留水100グラム、イソプロピルアルコール100グラムを加えて溶解し、60℃の油浴上で、窒素気流下攪拌した。これにグラムの2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ジハイドロクロリド(V-50、和光純薬製)を0.1グラム添加して重合を開始し、60℃の油浴上で3時間加熱攪拌し、溶媒を留去し、減圧乾燥することでアクリル共重合体Aを得た。

【0034】＜合成例2＞攪拌機、温度計、窒素導入管および還流冷却管を備えた4ツロフラスコ内に、テトラヒドロフルフリルアクリレート(ビスコート#150、大阪有機化学工業製)を10グラム、ジメチルアミノエチルメタクリレートの四級化物(DQ-100、共栄社化学製)を17グラム、N-メトキシメチルアクリルアミド(NMMA、日東理研工業製)を23グラム導入し、蒸留水100グラム、イソプロピルアルコール100グラムを加えて溶解し、60℃の油浴上で、窒素気流下攪拌した。これにグラムの2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ジハイドロクロリド(V-50、和光純薬製)を0.1グラム添加して重合を開始し、60℃の油浴上で3時間加熱攪拌し、溶媒を留去し、減圧乾燥することでアクリル共重合体Bを得た。

【0035】＜実施例1～12＞支持体として、100 μm の厚さの表面を易接着処理したポリエチレンテレフタレートフィルム(商品名;ルミラーE63S、東レ(株)製)を用い、この上に、下記の表1と表2に記した配合の水系塗布組成物を、バーコーティングにより乾燥後膜厚が10 μm 前後となるように塗布し、100℃で3分間乾燥後、高圧水銀ランプ120W下で光硬化を行い、さらに120℃で5分間の条件下で熱硬化を行うことによりインクジェット記録媒体を得た。

【0036】この記録媒体に、インクジェットプリンタ（キャノン（株）製、BJC-420J）を用いて、フルカラー画像を形成した。

【0037】＜比較例1～3、及び比較例5～7＞上記実施例で、熱硬化を行わなかったこと以外、上記実施例と同様の方法でインクジェット記録媒体を得た。

【0038】＜比較例4、8＞上記実施例で、光硬化を行わなかったこと以外、上記実施例と同様の方法でインクジェット記録媒体を得た。

【0039】

【表1】

		インク受容層塗布組成物			光硬化	熱硬化
		アクリル 共重合体	多官能 モノマー	光重合 開始剤		
実 施 例	1	A 10部	X 1部	P	○	○
	2	A 10部	X 2部	P	○	○
	3	A 10部	Y 1部	P	○	○
	4	A 10部	Y 2部	P	○	○
	5	A 10部	Z 1部	P	○	○
	6	A 10部	Z 2部	P	○	○
	7	B 10部	X 1部	P	○	○
	8	B 10部	X 2部	P	○	○
	9	B 10部	Y 1部	P	○	○
	10	B 10部	Y 2部	P	○	○
	11	B 10部	Z 1部	P	○	○
	12	B 10部	Z 2部	P	○	○
比 較 例	1	A 10部	X 2部	P	○	-
	2	A 10部	Y 2部	P	○	-
	3	A 10部	Z 2部	P	○	-
	4	A 10部	-	-	-	○
	5	B 10部	X 2部	P	○	-
	6	B 10部	Y 2部	P	○	-
	7	B 10部	Z 2部	P	○	-
	8	B 10部	-	-	-	○

【0040】但し、P

；IRGACURE 184（チバガイギー製）を全固形分の2％となるように添加。

溶剤；2-メトキシエタノール、固形分約20％の塗液として調製。

【0041】

【表2】

表1中の記号とその内容	
記 号	内 容
X	トリアクリレート（商品名：DA-314、 ナガセ化成工業（株）製）
Y	ジアクリレート（商品名：80MFA、 共栄社化学（株）製）
Z	ジアクリレート（商品名：M-215、 東亜合成（株）製）

【0042】以上のようにして得られたインクジェット記録媒体について以下の項目の評価を行った。評価結果を表3にまとめて示す。

【0043】＜インク吸収性＞印字直後、記録物の記録部を指で擦った時のインクの流出具合を評価した。

- ◎；完全に乾燥し、全く流出しない。
- ；流出はしないものの、記録部がやや湿る。
- △；少量の流出が認められる。
- ×；多量の流出が認められる。

【0044】＜耐水性（記録部）＞記録部上にスポイトで水を垂らし、直ちにガーゼで軽く拭き取った。

- ◎；インキはほとんど流出しない。
- ；インキが僅かに流出するが、色調に大きな変化はない。
- △；インキが流出し、色調に変化が認められる。
- ×；インキのほとんどが流出する。
- ；塗膜ごと溶解する。

【0045】＜耐水性（未記録部）＞塗膜上にスポイトで水を垂らし、直ちにガーゼで軽く拭き取った。

- ◎；塗膜にほとんど損傷はない。
- ；塗膜に僅かに損傷あるが、実用上問題ないレベル。
- △；塗膜の一部で溶解する。
- ×；塗膜のほとんどが溶解する。

【0046】

【表3】

		インク 吸収性	耐水性 (記録部)	耐水性 (未記録部)
実 施 例	1	◎	○	○
	2	◎	◎	◎
	3	◎	○	○
	4	◎	◎	◎
	5	◎	○	○
	6	◎	◎	◎
	7	◎	◎	◎
	8	◎	◎	◎
	9	◎	○	○
	10	◎	◎	◎
	11	◎	○	○
	12	○	◎	◎
比 較 例	1	○	○	△
	2	○	○	△
	3	○	○	△
	4	○	●	×
	5	○	○	△
	6	○	○	△
	7	○	○	△
	8	○	●	×

【0047】

【発明の効果】以上、詳細に説明してきたように、本発明によると、インクジェット記録媒体は、光硬化および熱硬化が可能な塗布組成物によるインク受容層を有し、光および熱により該受容層を硬化することにより記録画像、耐水性共に優れた性能のインクジェット記録媒体とその製造方法を得ることができた。